



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

|   |    |  |
|---|----|--|
| (51) Classification internationale des brevets 5 :<br><b>C25D 11/00, D01F 11/16</b> | A1 | (11) Numéro de publication internationale: <b>WO 92/13983</b><br>(43) Date de publication internationale: <b>20 août 1992 (20.08.92)</b> |
|---|----|--|

|   |   |
|---|---|
| (21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR92/00087</b>   | (74) Mandataire: <b>BREVATOME; 25, rue de Pontheu, F-75008 Paris (FR).</b>  |
| (22) Date de dépôt international: <b>31 janvier 1992 (31.01.92)</b>   | (81) Etats désignés: <b>AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.</b> |
| (30) Données relatives à la priorité:<br><b>91/01172 1er février 1991 (01.02.91) FR</b>   | (76) Publicité<br><i>Avec rapport de recherche internationale.</i>  |
| (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): <b>CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 15, quai Anatole-France, F-75700 Paris (FR).</b>  |   |
| (72) Inventeurs; et   |   |
| (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): <b>PINSON, Jean [FR/FR]; 14, rue du Regard, F-94120 Fontenay-sous-Bois (FR). SAVEANT, Jean-Michel [FR/FR]; 69, rue Brillat-Savarin, F-75013 Paris (FR). HITMI, Rachid [MA/FR]; 18, avenue Pierre-I-de-Serbie, F-75016 Paris (FR).</b> |   |

(54) Titre: **PROCESS FOR MODIFYING THE SURFACE OF CARBON-CONTAINING MATERIALS BY ELECTRO-CHEMICAL REDUCTION OF DIAZONIUM SALTS, APPLICABLE IN PARTICULAR TO CARBON FIBRES FOR COMPOSITE MATERIALS; CARBON-CONTAINING MATERIALS SO MODIFIED**

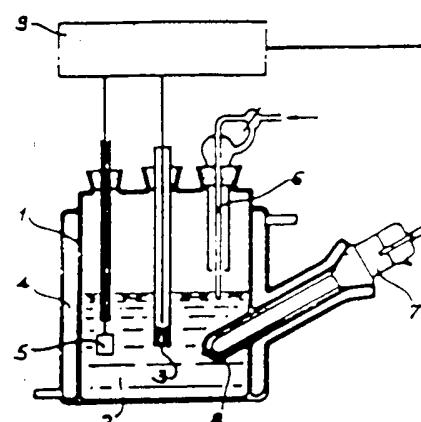
(54) Titre: **PROCEDE DE MODIFICATION DE LA SURFACE DE MATERIAUX CARBONES PAR REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE SELS DE DIAZONIUM, UTILISABLE NOTAMMENT POUR DES FIBRES DE CARBONE DESTINEES A LA REALISATION DE MATERIAUX COMPOSITES, ET MATERIAUX CARBONES AINSI MODIFIES**

## (57) Abstract

Process for modifying the surface of carbon-containing materials by electrochemical reduction of diazonium salts, applicable in particular to carbon fibres for composite materials, and carbon-containing materials so modified. According to the process, the carbon-containing material is used as a cathode (3) in an electrolysis unit containing a diazonium salt solution  $\text{ArN}_2\text{X}$ . (2) in an aprotic solvent and by electrochemical reduction to a suitable potential, the aromatic group ( $\text{Ar}$ ) is bound to the carbon-containing material. Any aromatic group can be bound in this way to the carbon-containing material, for instance  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , and then reacted with suitable compounds.

## (57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de modification de la surface de matériaux carbonés par réduction électrochimique de sels de diazonium, utilisable notamment pour des fibres de carbone destinées à la réalisation de matériaux composites, et matériaux carbonés ainsi modifiés. Selon ce procédé, on utilise le matériau carboné comme cathode (3) dans une cellule d'électrolyse contenant une solution (2) de sel de diazonium  $\text{ArN}_2\text{X}$ ; dans un solvant aprotique et par réduction électrochimique à un potentiel approprié, on fixe le groupe aromatique  $\text{Ar}$  sur le matériau carboné. On peut ainsi fixer sur le matériau carboné n'importe quel groupe aromatique, par exemple  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , et le faire réagir ensuite avec des composés appropriés.



Procédé de modification de la surface de matériaux carbonés par réduction électrochimique de sels de diazonium, utilisable notamment pour des fibres de carbone destinées à la réalisation de matériaux composites, et matériaux carbonés ainsi modifiés.

S

10

La présente invention a pour objet un procédé de modification de la surface de matériaux carbonés, utilisable notamment pour modifier des fibres de carbone destinées à la réalisation de matériaux composites.

15

De façon plus précise, elle concerne un procédé de modification par voie électrochimique de la surface d'un matériau carboné en vue de fixer sur celui-ci des composés par une liaison de covalence.

20

Les composés fixés peuvent servir par exemple à améliorer l'adhérence du matériau à une résine organique constituant la matrice d'un matériau composite qui peut être un polymère thermodurcissable, par exemple une résine époxy,

25

ou un polymère thermoplastique, par exemple un polyamide, un polyéthylène ou un polytétrafluoréthylène. Les composés fixés peuvent être aussi utilisés pour fixer sur le matériau carboné d'autres composés chimiques ou biologiques tels que des protéines et en particulier des enzymes.

30

Les composés fixés peuvent encore jouer le rôle d'agents complexant les métaux ou constituer des monomères polymérisables que l'on peut ensuite transformer en polymère alors qu'ils sont liés au matériau carboné.

35

Les matériaux composites à base de fibres de carbone sont des matériaux largement utilisés depuis quelques années, en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques. Ces matériaux composites

comportent généralement une matrice de résine organique renforcée par des fibres de carbone et les propriétés mécaniques du composite sont d'autant meilleures que la décohésion interlaminaire se produit pour une plus forte contrainte de cisaillement et, par conséquent que les fibres de carbone adhèrent mieux à la résine. Aussi, de nombreux procédés ont été proposés pour améliorer l'adhérence des fibres de carbone aux matrices de résine utilisées dans ces matériaux.

Dans la plupart de ces procédés, on améliore l'adhérence en traitant la surface des fibres de carbone par voie chimique ou électrochimique.

Ainsi, le document FR-A- 2 477 593 décrit un procédé consistant à traiter électrochimiquement les fibres dans une solution d'un sulfate ou bisulfate d'ammonium ou de sodium, ce qui conduit à former sur la surface des fibres des groupes tels que  $-NH_2$  et  $=NH$  dans le cas d'une solution de sulfate ou bisulfate d'ammonium, et à améliorer ainsi l'adhérence des fibres à une matrice de résine synthétique.

Les documents FR-A- 2 564 489 et 2 607 528 décrivent des procédés électrochimiques dans lesquels on greffe des groupes azotées sur les fibres de carbone, par exemple par oxydation d'une solution aqueuse d'un composé aminé.

Un autre document JP-A- 59 82467 décrit le traitement électrochimique de fibres de carbone par réduction cathodique de composés aminés en milieu aqueux.

Les procédés électrochimiques décrits ci-dessus permettent donc de fixer sur la fibre des composés aminés mais il serait d'un grand intérêt de pouvoir fixer sur les matériaux carbonés d'autres composés capables de réagir avec les matrices de résine synthétique ou de conférer aux matériaux

carbonés d'autres propriétés.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de modification de la surface d'un matériau carboné, qui permet de fixer directement sur celui-ci n'importe quel groupement chimique approprié.

Selon l'invention, le procédé de modification de la surface d'un matériau carboné consiste à greffer sur la surface de ce matériau un groupe aromatique par réduction électrochimique d'un sel de diazonium comportant ce groupe aromatique, en mettant en contact le matériau carboné avec une solution du sel de diazonium dans un solvant aprotique et en polarisant négativement le matériau carboné par rapport à une anode également en contact avec la solution du sel de diazonium.

Dans ce procédé, si l'on suppose que le sel de diazonium répond à la formule  $\text{ArN}_2^{\pm}\text{X}^-$  dans laquelle Ar représente le groupe aromatique du sel de diazonium et  $\text{X}^-$  représente un anion, la réduction électrochimique du cation diazonium  $\text{ArN}_2^{\pm}$  correspond au schéma réactionnel suivant :



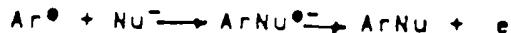
Ainsi, cette réduction du cation diazonium libère le groupe aromatique du sel de diazonium sous la forme de radical libre qui peut attaquer la surface du matériau carboné pour se fixer sur celui-ci.

Toutefois, pour que la réduction électrochimique du sel de diazonium conduise à la fixation du groupe aromatique de ce sel sur la surface du matériau carboné, il est nécessaire de réaliser la réduction dans un milieu aprotique ne contenant ni composé nucléophile, ni composé

éthylénique, ni espèce capable de réagir sur le radical neutre plus rapidement que celui-ci ne se fixe sur la surface carbonée, et d'opérer à un potentiel plus négatif que le potentiel de réduction du sel de diazonium.

En effet, si l'on utilisait un solvant protique on ne ferait que réduire la triple liaison du diazonium  $-N\equiv N^+$  en hydrazine  $-NH-NH_2$ . D'autre part, le solvant aprotique doit être aussi mauvais donneur d'atomes d'hydrogène que possible. Si l'on utilisait un solvant bon donneur d'atomes d'hydrogène au lieu d'un solvant aprotique, le radical libre  $Ar^\bullet$  produit par réduction électrochimique réagirait avec ce solvant pour former  $ArH$  et il ne serait pas fixé sur la surface du matériau carboné. De même si l'on opérait en présence d'un composé nucléophile ou d'un composé éthylénique, le radical libre  $Ar^\bullet$  réagirait avec ces composés selon les schémas suivants :

20



25

De ce fait,  $Ar^\bullet$  ne se fixerait pas non plus sur le matériau carboné.

30.

Le choix des sels de diazonium repose sur le fait qu'ils sont plus facilement réductibles que le radical auquel ils donnent naissance. Selon l'invention, il est donc nécessaire que le potentiel de réduction du sel de diazonium utilisé soit moins négatif que le potentiel de réduction du radical libre  $Ar^\bullet$  correspondant au groupe aromatique de ce sel de diazonium.

35

En effet, si le potentiel de réduction du sel de diazonium était plus négatif que le potentiel de réduction du radical  $Ar^\bullet$ , le radical libre

Ar<sup>+</sup> serait réduit en Ar<sup>-</sup> lors de la réduction électrochimique du sel de diazonium et Ar<sup>-</sup> serait protoné soit par l'eau résiduelle, soit par le solvant lui-même pour former ArH, sans se fixer sur le matériau carboné.

Cette dernière condition portant sur le potentiel de réduction du sel de diazonium est remplie pour pratiquement tous les sels de diazonium.

Dans la formule ArN<sub>2</sub>X du sel de diazonium, l'anion X<sup>-</sup> peut être n'importe quel anion. Généralement, X<sup>-</sup> est un anion inorganique tel que BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup>. On peut toutefois utiliser d'autres anions, par exemple Br<sup>-</sup> et I<sup>-</sup>.

Dans la formule ArN<sub>2</sub>X du sel de diazonium, Ar représente comme on l'a vu ci-dessus, un groupe aromatique.

On précise que, selon l'invention, on entend par groupe aromatique un radical dérivé d'un composé cyclique comportant un ou plusieurs noyaux benzéniques indépendants ou condensés, et/ou un ou plusieurs noyaux complexes dérivés du benzène. Ce radical peut bien entendu comporter aussi des noyaux hétérocycliques et/ou divers substituants ainsi que des chaînes hydrocarbonées comportant éventuellement des hétéroatomes tels que N, O et S.

Le choix du groupe aromatique utilisé dépend en particulier de l'utilisation finale du matériau carboné modifié par le procédé de traitement de surface de l'invention.

Pour que l'on puisse réaliser la réduction électrochimique, la solution de sel de diazonium comprend généralement un électrolyte-support approprié, par exemple un sel d'ammonium quaternaire ou un sel de lithium ou de sodium.

A titre d'exemple de sels utilisables comme électrolyte-support, on peut citer les tétra-

5 fluoborates, perchlorates, et hexafluorophosphates alcalins ou d'ammonium quaternaire, en particulier le tétrafluoborate de lithium ou un tétrafluoborate de tétralkylammonium comme le tétrafluoborate de tétrabutylammonium.

10 Les solvants aprotiques utilisés dans la solution de sel de diazonium peuvent être par exemple l'acetonitrile, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde ou le benzonitrile. On préfère en général l'acetonitrile ou le benzonitrile.

15 Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, on réalise de préférence la réduction électrochimique par voie potentiotastique en portant le matériau carboné à un potentiel plus cathodique que le potentiel de réduction du sel de diazonium, par exemple à un potentiel  $V$  égal à  $V_0 - 500\text{mV}$  avec  $V_0$  représentant le potentiel du pic de voltamétrie cyclique du sel de diazonium.

20 La durée d'électrolyse est choisie de façon à obtenir un recouvrement complet du matériau carboné. Une durée de 5 minutes est généralement suffisante.

25 Les concentrations en sel de diazonium et en électrolyte-support de la solution sont généralement de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}\text{mol/l}$  pour le sel et de  $10^{-2}$  à  $1\text{mol/l}$  pour l'électrolyte-support.

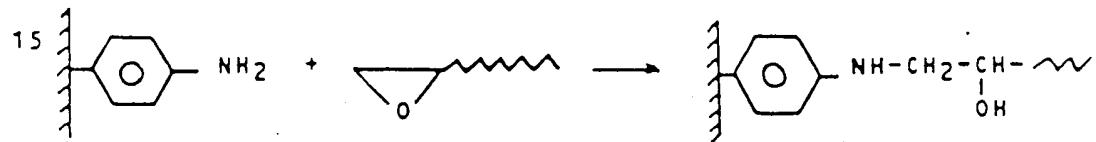
30 Comme on l'a vu ci-dessus, pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, le sel de diazonium, c'est-à-dire son groupe aromatique, est choisi en fonction des propriétés que l'on veut conférer au matériau carboné.

35 Aussi, selon un premier mode de réalisation du procédé de l'invention, destiné plus particulièrement à des matériaux carbonés constitués par des fibres de carbone pour la réalisation de matériaux composites, on choisit un sel de diazonium dont le groupe aromatique comporte, soit un substituant

susceptible de réagir directement avec une résine utilisable comme matrice dans un matériau composite, soit un substituant susceptible d'être transformé en substituant comportant un groupe capable de réagir avec une résine utilisable comme matrice dans un matériau composite.

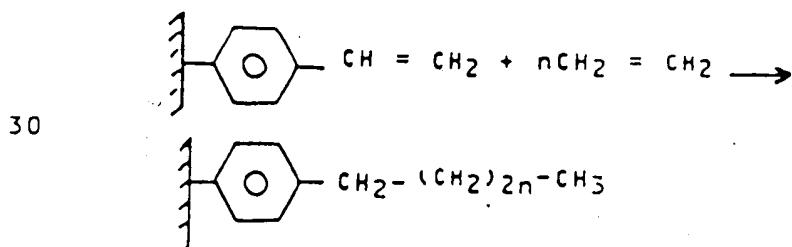
Ainsi, lorsqu'il s'agit d'une matrice à base de résine époxyde, les substituants appropriés capables de réagir directement avec cette matrice peuvent être des substituants NH<sub>2</sub>.

En effet, de tels substituants réagissent avec le groupe époxyde d'une résine époxyde de la façon suivante :



20 Lorsque la matrice est un polyéthylène, les substituants appropriés capables de réagir directement peuvent être des substituants vinyliques. Lorsque la matrice est un polytétrafluoréthylène, les substituants appropriés capables de réagir directement peuvent être des substituants -CF=CF<sub>2</sub>.

25 Dans le cas du polyéthylène, la réaction est la suivante :



35 Bien entendu, le groupe aromatique du sel de diazonium peut être de n'importe quel type et comporter éventuellement d'autres substituants

que ceux capables de réagir directement avec la matrice d'un matériau composite.

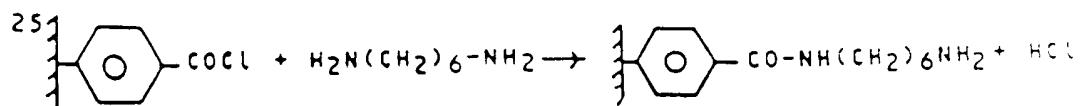
A titre d'exemple de sels de diazonium utilisables pour modifier des fibres de carbone destinées à une matrice de résine époxyde, on peut citer les sels de 4-aminophényldiazonium.

Dans ce premier mode de réalisation de l'invention, on peut aussi utiliser un sel de diazonium comportant un substituant susceptible d'être transformé en groupe capable de réagir avec la résine constituant la matrice d'un matériau composite.

A titre d'exemple de tels substituants, on peut citer les groupements  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COCl}$ ,  $\text{COOH}$  et  $\text{CN}$ .

En effet, le groupement  $\text{NO}_2$  peut être transformé en groupement  $\text{NH}_2$  réactif avec une résine époxyde par réduction électrochimique en milieu protique.

De même, les groupements  $\text{COCl}$  et  $\text{COOH}$  peuvent être transformés par réaction chimique avec une diamine en substituant comportant un groupe  $\text{NH}_2$  selon le schéma suivant :



Le groupement  $\text{CN}$  peut être transformé en un substituant comportant un groupement  $\text{NH}_2$  par réduction chimique ou électrochimique.

A titre d'exemple de sels de diazonium utilisables pour fixer sur les fibres de carbone

un substituant susceptible d'être transformé en substituant comportant un groupe capable de réagir avec la matrice de résine d'un matériau composite, on peut citer les sels de 4-nitrophényldiazonium, 5 de 4-carboxyphényldiazonium, de 4-cyanophényldiazonium et de 4-nitronaphthyldiazonium.

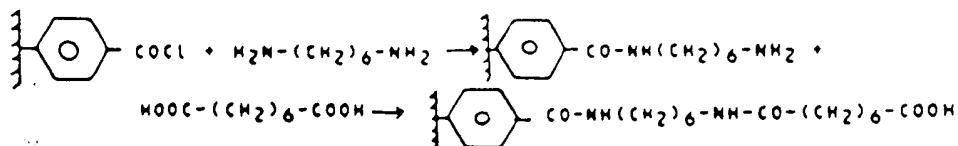
Selon une variante de ce premier mode de réalisation de l'invention, on peut aussi fixer sur le matériau carboné, en particulier sur des 10 fibres de carbone, un groupe aromatique comportant un substituant capable de réagir avec l'un des réactifs monomère ou oligomère utilisable pour la fabrication d'un polymère par polycondensation.

Dans ce cas, on peut ensuite fixer par 15 une liaison de covalence un polymère sur le matériau carboné ainsi modifié en fabriquant le polymère par polycondensation sur le matériau carboné modifié.

A titre d'exemples de substituants convenant pour des polyamides, on peut citer COOH et 20 COCl qui sont capables de réagir avec les diamines, et NH<sub>2</sub> qui est capable de réagir avec les diacides.

Dans le cas de -COCl, la fabrication du polyamide sur le matériau carboné modifié correspond aux réactions suivantes :

25



30

qui peut se répéter plusieurs fois par polymérisation.

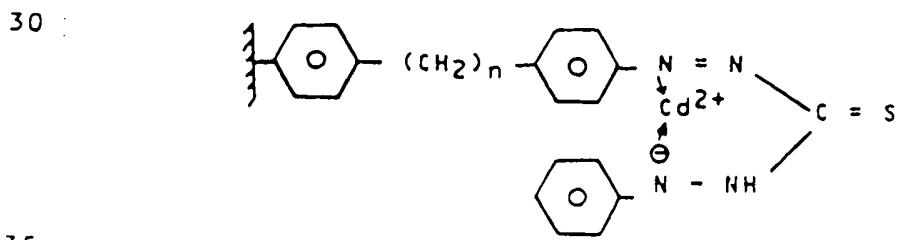
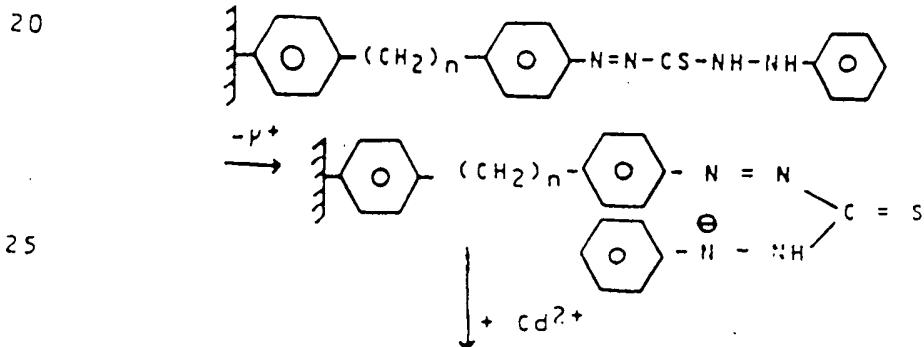
10

Selon un second mode de réalisation de l'invention, destiné plus particulièrement à la fabrication de matériaux ayant une activité chimique, spécifique, par exemple une activité complexante ou une activité catalytique, on choisit un sel de diazonium dont le groupe aromatique présente par lui-même cette activité ou peut être transformé en groupe présentant cette activité.

A titre d'exemples de sels de diazonium utilisables dans ce cas, on peut citer les sels suivants :

- les sels de diazonium comportant un groupe dithizone qui, après fixation sur un matériau carboné tel que des fibres de carbone, peut être transformé chimiquement pour avoir une activité complexante vis-à-vis de métaux tels que le cadmium.

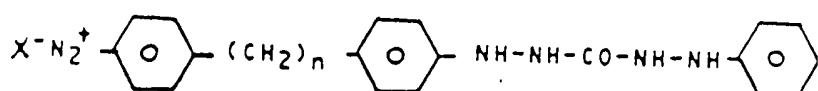
Ceci correspond aux réactions suivantes :



11

En utilisant ensuite ce matériau carboné sur lequel est fixé Cd<sup>2+</sup>, comme électrode, on peut récupérer le cadmium sous forme de métal par réduction électrochimique.

5 - les sels de diazonium de formule :

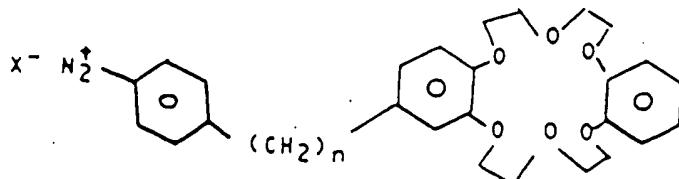


10

dans laquelle X<sup>-</sup> est un anion et n est égal à 0 ou est un nombre entier de 1 à 5, utilisables pour complexer le chrome.

· les sels de diazonium de formule :

15



20

dans laquelle X et n ont la signification donnée ci-dessus, qui comporte un groupe éther-couronne utilisable pour complexer les métaux alcalins.

25 Selon un troisième mode de réalisation du procédé de l'invention, on choisit un sel de diazonium dont le groupe aromatique comprend un substituant ayant lui-même une activité biologique ou susceptible de réagir avec une molécule à activité biologique, par exemple une protéine et, plus particulièrement une enzyme.

A titre d'exemple de sel de diazonium

35

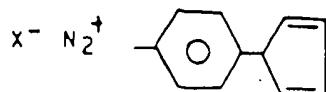
utilisable dans ce cas, on peut citer les sels de 4-carboxyphényldiazonium qui peuvent réagir par leur fonction carboxylique avec une enzyme.

Ceci est très intéressant car on peut ainsi immobiliser des enzymes sur des substrats carbonés et les utiliser dans des réacteurs enzymatiques. Lorsque l'enzyme est une enzyme redox pouvant donner lieu à une catalyse électroenzymatique, on peut de plus régénérer l'état d'oxydation initial de l'enzyme par voie électrochimique en utilisant le substrat carboné comme électrode.

Selon un quatrième mode de réalisation du procédé de l'invention, on choisit un sel de diazonium dont le groupe aromatique comporte un monomère utilisable pour la préparation d'un polymère conducteur fixé sur la surface carbonée.

A titre d'exemple d'un tel sel de diazonium, on peut citer le sel de formule suivante :

20

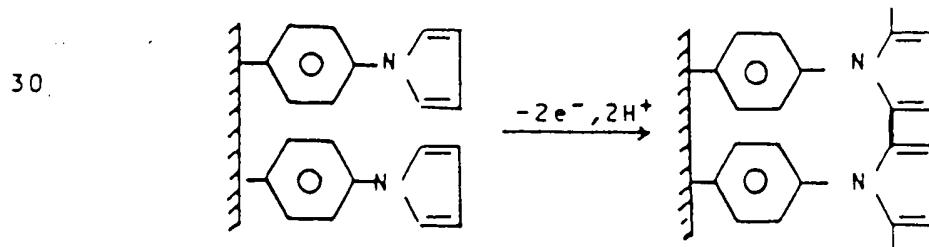


25

qui permet de fixer sur un substrat carboné plusieurs noyaux pyrrole que l'on peut ensuite polymériser, par exemple par voie électrochimique pour obtenir un substrat recouvert de polypyrrrole.

Ceci correspond à la réaction suivante :

30.



35

Les matériaux carbonés utilisés dans les différents modes de réalisation de l'invention doivent avoir une réactivité de surface suffisante pour permettre la fixation du groupe aromatique du sel de diazonium par une liaison covalente. Des matériaux carbonés répondant à ces conditions sont le carbone microporeux, les carbones à surface activée, les carbones graphitables à basse température, le carbone vitreux et le graphite pyrolytique.

Ces matériaux peuvent être utilisés sous différentes formes, par exemple sous la forme de fibres, de plaque ou de poudre, selon l'utilisation envisagée.

Dans le premier mode de réalisation de l'invention, on utilise plutôt des fibres de carbone.

Dans les autres modes de réalisation de l'invention, on peut utiliser aussi bien des fibres de carbone, de la poudre de carbone ou une plaque de carbone vitreux.

L'invention concerne également les matériaux carbonés traités par le procédé de l'invention.

Ces matériaux se caractérisent en ce qu'ils comportent sur leur surface des noyaux aromatiques liés directement aux atomes de carbone superficiels du matériau par des liaisons carbone-carbone.

En effet, avec le procédé de l'invention, on obtient une liaison directe entre les atomes de carbone du matériau carboné et les atomes de carbone des noyaux aromatiques du groupe aromatique Ar du sel de diazonium.

En revanche, avec les procédés décrits par FR-A- 2 564 489 et FR-A- 2 607 528, on obtient la fixation de groupes NH<sub>2</sub> sur les atomes de carbone superficiels du matériau par des liaisons carbone-azote.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence au dessin annexé sur lequel

- la figure 1 représente de façon schématique une cellule d'électrolyse pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention,

10 - la figure 2 est une courbe de voltamétrie cyclique obtenue avec un matériau carboné modifié au moyen d'un sel de diazonium,

15 - la figure 3 est une courbe de voltamétrie illustrant la réduction électrochimique du sel de diazonium utilisé pour la figure 2, mais en l'absence de matériau carboné,

20 les figures 4 à 6 sont des spectres obtenus en spectroscopie de photoélectrons (ESCA) relatifs à une plaque de carbone vitreux propre non traitée (figure 4), à une plaque trempée dans une solution de sel de 4-nitrophényl diazonium mais qui n'a pas subi d'électrolyse (figure 5) et à la plaque obtenue après le traitement électrochimique (figure 6).

25 La figure 7 est une courbe de voltamétrie cyclique illustrant la réduction d'un groupe NO<sub>2</sub> fixé sur un matériau carboné et sa transformation en groupe NH<sub>2</sub>, et

30 - la figure 8 représente le spectre obtenu en spectroscopie de photoélectrons (ESCA) relatif à une plaque de carbone sur laquelle est fixé un groupement NH<sub>2</sub> obtenu par réduction d'un groupement NO<sub>2</sub>.

35 Sur la figure 1, on a représenté de façon très schématique une cellule électrochimique utilisable pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

Cette cellule comprend une cuve (1) remplie d'une solution (2) de sel de diazonium dans un solvant aprotique comprenant un électrolyte support, qui est entourée d'une enceinte thermostatée (4). Une cathode (3) constituée par le matériau carboné à traiter est immergée dans la solution d'électrolyte support et de sel de diazonium (2) et une anode (5) réalisée par exemple en platine est également immergée dans la solution (2). Une électrode de référence (7) constituée par exemple par une électrode au calomel saturé séparée de la solution par un pont électrolytique (8), est également immergée dans la solution (2) et reliée comme la cathode (3) et l'anode (5) à un dispositif 10 potentiostatique (9) qui maintient entre la cathode (3) et l'électrode de référence (7) un potentiel constant, de valeur appropriée, choisi en fonction du sel de diazonium à réduire.

La cellule peut comprendre de plus une conduite (6) pour introduire un gaz tel que l'argon dans la solution (2) afin de désoxygénier la solution.

Les exemples qui suivent illustrent le greffage de composés aromatiques sur une plaque de carbone vitreux de  $1\text{cm}^2$ , une mèche de fibres de carbone ou du carbone pyrolytique par le procédé de l'invention.

Exemple 1.

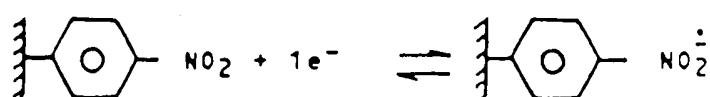
Dans cet exemple, on introduit dans la cuve (1) une solution comprenant  $10^{-2}\text{mol/l}$  de tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium et  $10^{-1}\text{mol/l}$  de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium dans de l'acetonitrile. La cathode (3) est constituée par une plaque de carbone vitreux de  $1\text{cm}^2$ , l'anode (5) est en platine et l'électrode de référence (7) est une électrode au calomel saturé.

Pour réaliser la réduction électrochimique, on applique à la cathode (3) pendant 2min un poten-

(7) tout en introduisant de l'argon dans la solution par la conduite (6) et en maintenant la température à 20°C.

Après ces 2min d'électrolyse, on retire la cathode (3) et on la rince soigneusement dans l'éthanol sous ultrasons, puis on l'examine par voltamétrie cyclique et par spectroscopie de photoélectrons (ESCA).

La figure 2 représente la courbe de voltamétrie cyclique obtenue avec cette électrode lorsqu'on effectue un balayage vers des potentiels cathodiques (0 à -1,5V) dans une solution contenant de l'acetonitrile et un électrolyte-support constitué par du tétrafluoroborate de tétrabutylammonium à une concentration de  $10^{-3}$  mol/l. Sur cette figure, on voit qu'il n'existe pas de vague correspondant au sel de diazonium mais seulement la présence d'un système réversible sans diffusion qui correspond à la réaction suivante :



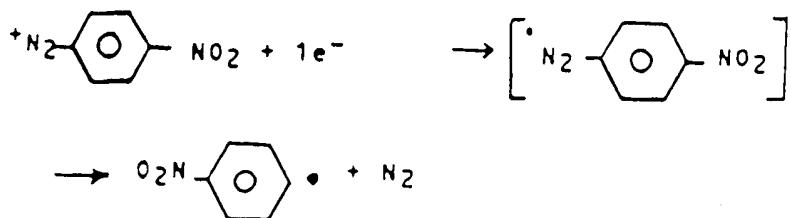
Sur la figure 3, on a représenté à titre comparatif la courbe de voltamétrie cyclique obtenue dans la gamme allant de +0,6V à -2,0V avec une électrode de carbone vitreux soigneusement repolie en utilisant une solution d'acétonitrile contenant  $10^{-1}$  mol/l de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium et  $10^{-3}$  mol/l de tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium.

Dans ce cas, on observe deux vagues sur la courbe de voltamétrie cyclique. La première

17

vague correspond à la réduction électrochimique du sel de diazonium avec départ d'azote, selon le schéma réactionnel suivant :

5



10

La deuxième vague correspond à la réduction du composé aromatique pour former un radical anion, selon le schéma réactionnel suivant :

15



Les figures 4 à 6 représentent les spectres obtenus par spectroscopie de photoélectrons (ESCA) dans le cas de la plaque de carbone vitreux propre de départ (figure 4), dans le cas d'une plaque de carbone vitreux trempée dans la solution du sel de diazonium mais n'ayant pas subi d'électrolyse (figure 5) et dans le cas de l'électrode obtenue en fin d'opération (figure 6).

Sur la figure 4, on observe le pic  $\text{N}_1$  qui correspond à l'azote contenu dans la plaque de carbone vitreux de départ. Sur la figure 5, on observe trois pics  $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_3$  qui correspondent respectivement à l'azote contenu dans la plaque de carbone vitreux de départ ( $\text{N}_1$ ), à l'azote du sel de diazonium ( $\text{N}_2$ ) et à l'azote du groupe nitro

35

(N<sub>3</sub>).

Sur la figure 6, on observe uniquement le pic N<sub>1</sub> correspondant à l'azote de la plaque de départ et le pic N<sub>3</sub> correspondant au groupe NO<sub>2</sub>. Ainsi, la figure 6 montre clairement qu'on a bien obtenu la réduction du sel de diazonium ainsi que la fixation du composé réduit sur la plaque de carbone vitreux.

On vérifie également que le groupe aromati-  
que —O—NO<sub>2</sub>, est bien fixé sur le matériaux carboné  
en soumettant l'électrode à des lavages répétés  
dans différents solvants tels que l'éthanol, le  
méthanol, le benzonitrile, l'acetonitrile, le benzène,  
le toluène et le dichlorométhane dans une cuve  
à ultrasons pendant 15min à chaque fois, et en  
effectuant après ces lavages un nouvel essai en  
voltamétrie cyclique. Lors de ce nouvel essai,  
la hauteur du pic correspondant au nitrobenzène  
ne diminue pas, ce qui montre clairement que le  
groupe aromatique est solidement fixé. Seule  
l'abrasion de la surface de l'électrode au moyen  
d'un papier de verre peut faire disparaître le  
signal correspondant au groupe aromatique C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>  
fixé.

On obtient les mêmes résultats en  
remplaçant dans cet exemple le carbone vitreux  
par du carbone pyrolytique.

#### Exemple 2.

Dans cet exemple, on soumet la plaque  
de carbone vitreux sur laquelle est fixé C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>,  
obtenue dans l'exemple 1, à un traitement complémentaire  
pour transformer le groupe NO<sub>2</sub> en groupe NH<sub>2</sub>.

Ceci est réalisé par réduction dans un  
milieu protique comprenant 50% d'eau et 50% d'éthanol  
en volume, en réalisant la réduction par voie  
électrochimique dans une cellule d'électrolyse

analogue à celle de la figure 1 et en imposant à la cathode (3) constituée par l'électrode de carbone vitreux sur laquelle est fixé le groupe nitrophényle, un potentiel de -0,6V par rapport à l'électrode de référence (7). Cette réduction est observée par voltamétrie cyclique.

Sur la figure 7, on a représenté la courbe de voltamétrie cyclique obtenue dans ces conditions, pour un balayage dans la gamme de potentiel allant de 0 à -1,6V.

Sur cette figure, on voit que la vague monoélectronique réversible du nitrobenzène en milieu aprotique représentée sur la figure 2, se transforme en une vague irréversible à 6 électrons, qui conduit à la disparition du groupe NO<sub>2</sub>.

On peut observer également cette transformation par spectroscopie (ESCA).

Sur la figure 8, on a représenté le spectre obtenu par spectroscopie ESCA. Sur ce spectre, on observe la disparition du groupe NO<sub>2</sub> (pic N<sub>3</sub> de la figure 6) et l'augmentation du pic N<sub>1</sub> qui correspond maintenant à la présence de l'azote dans la plaque et à l'apparition du groupe NH<sub>2</sub>.

#### Exemples 3 à 15.

Dans ces exemples, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour fixer sur une plaque de carbone vitreux ou des fibres de carbone utilisées comme cathode, d'autres groupes aromatiques, en utilisant le même solvant aprotique et le même électrolyte-support mais un autre tétrafluoroborate de diazonium, avec les mêmes concentrations en électrolyte-support et en sel de diazonium.

Les cations diazonium et les potentiels utilisés dans ces exemples ainsi que les potentiels

20

V<sub>o</sub> correspondant au pic de réduction des tétrafluoborates de diazonium, obtenus par voltamétrie cyclique sont donnés dans le tableau annexé.

Dans ce tableau, on a également reporté  
5 les résultats obtenus.

Au vu de ce tableau, on constate que  
n'importe quel type de sel de diazonium peut être  
réduit et fixé sur une plaque de carbone vitreux  
ou des fibres de carbone par le procédé de l'inven-  
10 tion.

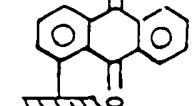
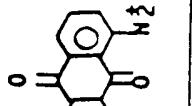
Ainsi, le procédé de l'invention est  
très intéressant pour de nombreuses applications  
puisque'il permet d'assurer directement ou par une  
15 étape complémentaire la fixation de molécules ayant  
des propriétés particulières sur un support carboné  
conducteur de l'électricité.

20

25

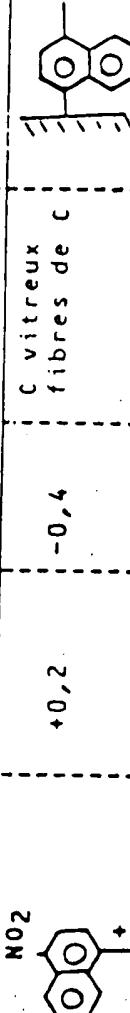
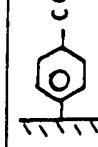
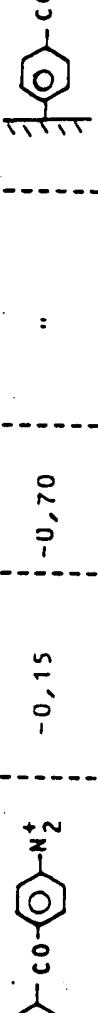
30

35

| Ex. | Sel de diazonium                              | $V_0/ECS$<br>(en V) | $V/ECS$<br>(en V) | Matériau<br>carbone                                   | Groupe Ar<br>fixe   | Vérifications                       |
|-----|---|---------------------|-------------------|---|---|-------------------------------------|
| 1   | <chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)[N+](=N)N2</chem> | +0,02               | -0,6              | carbone vi-<br>treux et car-<br>bone pyroly-<br>tique |      | 1) ESCA = signal<br>$\nu_{C2} NO_2$ |
| 3   | "   | "                   | "                 | fibrés de<br>carbone                                  |      | "                                   |
| 4   | <chem>CC(C)(C)c1ccc(cc1)[N+](=N)N2</chem>     | +0,00               | -0,6              | plaqué de<br>C vitreux                                |    | $\nu_C$ 2,                          |
| 5.  | "   | +0,00               | -0,6              | fibrés de<br>carbone                                  |    | $\nu_C$ 2 )                         |
| 6   | "   | +0,20               | -0,4              | plaqué de<br>C vitreux                                |  | $\nu_C$ 2 )                         |
| 7   | "   | +0,20               | -0,4              | fibrés de<br>carbone                                  |  | $\nu_C$ 2 )                         |

22

| Ex. | Sel de diazonium | $V_o/ECS$<br>(en V) | $V/ECS$<br>(en V) | Matériau<br>carbone | Groupe Ar<br>fixe | Vérifications                           |
|-----|------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---|
| 8   |                  | -0,10               | -0,7              |                     |                   | $ESCA^1) = \text{signal Cl}$            |
| 9   | "                | -0,10               | -0,7              |                     |                   | "                                       |
| 10  |                  | -0,20               | -0,8              |                     |                   | $ESCA^1) = \text{signal COOH}$          |
| 11  | "                | -0,20               | -0,8              |                     |                   | "                                       |
| 12  |                  | -0,30               | -0,9              |                     |                   |   |
| 13  |                  | -0,22               | -0,8              | "                   |                   | $ESCA^1) = \text{signal CN}$<br>$V_C2)$ |

| Ex. | Sel de diazonium   | V <sub>a</sub> /ECS<br>(en V) | V/ECS<br>(en V) | Matériau<br>carbone      | groupe Ar<br>fixe   | Vérifications                           |
|-----|--|-------------------------------|-----------------|--------------------------|---|---|
| 14  |  | +0,2                          | -0,4            | C vitreux<br>fibres de C |  | ESCA 1) signal<br>NO2<br>VC 2)<br>VC 2) |
| 15  |  | -0,15                         | -0,70           | "                        |  |   |

1) ESCA = spectroscopie de photoélectrons

2) VC = voltamétrie cyclique

REVENDICATIONS

1. Procédé de modification de la surface d'un matériau carboné, caractérisé en ce qu'il consiste à fixer sur la surface de ce matériau un groupe aromatique par réduction électrochimique d'un sel de diazonium comportant ce groupe aromatique, en mettant en contact le matériau carboné avec une solution du sel de diazonium dans un solvant aprotique et en polarisant négativement le matériau carboné par rapport à une anode également en contact avec la solution du sel de diazonium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel de diazonium répond à la formule  $\text{ArN}_2\text{X}$  dans laquelle Ar représente le groupe aromatique et X représente un anion et en ce que ce sel de diazonium a un potentiel de réduction moins négatif que le potentiel de réduction du radical libre  $\text{Ar}^\bullet$  correspondant au groupe aromatique du sel de diazonium.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'anion X du sel de diazonium est choisi parmi  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{Cl}^-$ .

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le solvant aprotique est choisi dans le groupe comprenant l'acetonitrile, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et le benzonitrile.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution du sel de diazonium comprend un électrolyte-support constitué par un sel d'ammonium quaternaire ou un sel de lithium.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'électrolyte support est

un tétrafluoroborate de tétralkylammonium.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le groupe aromatique du sel de diazonium comprend un substituant susceptible de réagir directement avec une résine.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le substituant est choisi parmi les groupes NH<sub>2</sub>, -CH=CH<sub>2</sub> et -CF=CF<sub>2</sub>.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le sel de diazonium est un sel de 4-aminophényldiazonium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le groupe aromatique comprend un substituant susceptible d'être transformé en substituant comportant un groupe capable de réagir avec une résine.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le substituant est choisi parmi NO<sub>2</sub>, COCl, COOH, CN.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le sel de diazonium est un sel de 4-nitrophényldiazonium, 4-carboxyphényldiazonium, 4-cyanophényldiazonium ou 4-nitronaphthyldiazonium.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le groupe aromatique du sel de diazonium comprend un substituant capable de réagir avec l'un des réactifs monomère ou oligomère utilisable pour la fabrication d'un polymère par polycondensation.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, caractérisé en ce que le matériau carboné est une fibre de carbone.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la résine ou le polymère est utilisable comme matrice, dans un matériau composite renforcé par des fibres de carbone.

5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le groupe aromatique du sel de diazonium présente une activité complexante ou peut être transformé en groupe présentant une activité complexante.

10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le groupe aromatique du sel de diazonium comporte un monomère utilisable pour la préparation d'un polymère conducteur.

15 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le groupe aromatique du sel de diazonium comprend un substituant ayant une activité biologique ou susceptible de réagir avec une molécule à activité biologique.

20 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le matériau carboné est une poudre de carbone, une fibre de carbone ou une plaque de carbone vitreux.

25 20. Matériau carboné traité par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il comporte sur sa surface des noyaux aromatiques liés directement aux atomes de carbone superficiels du matériau par des liaisons carbone-carbone.

1/3

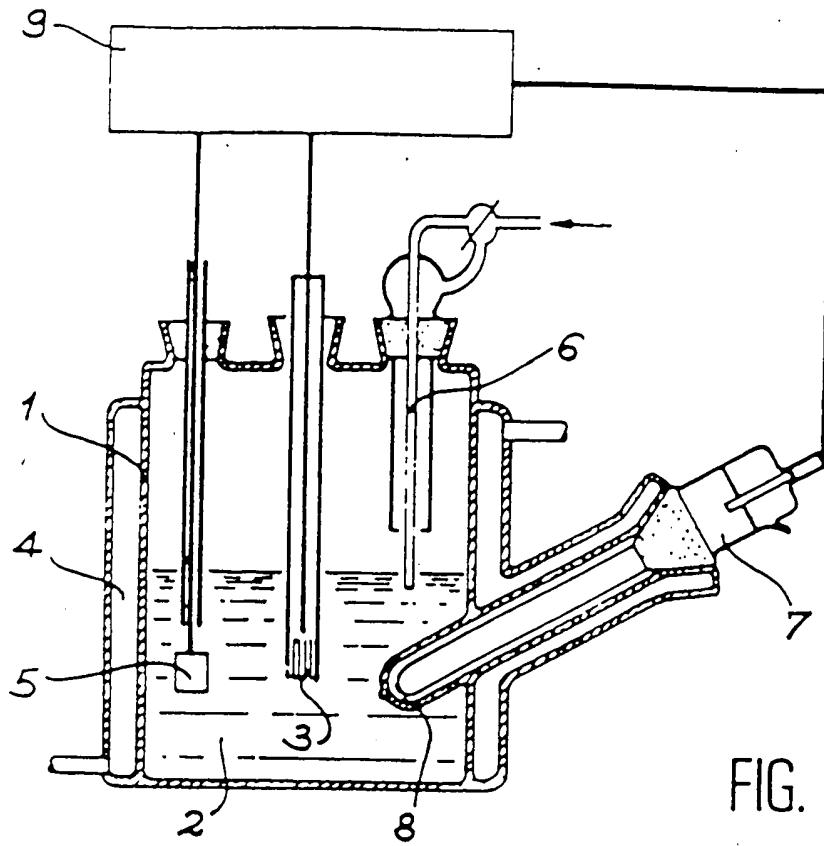
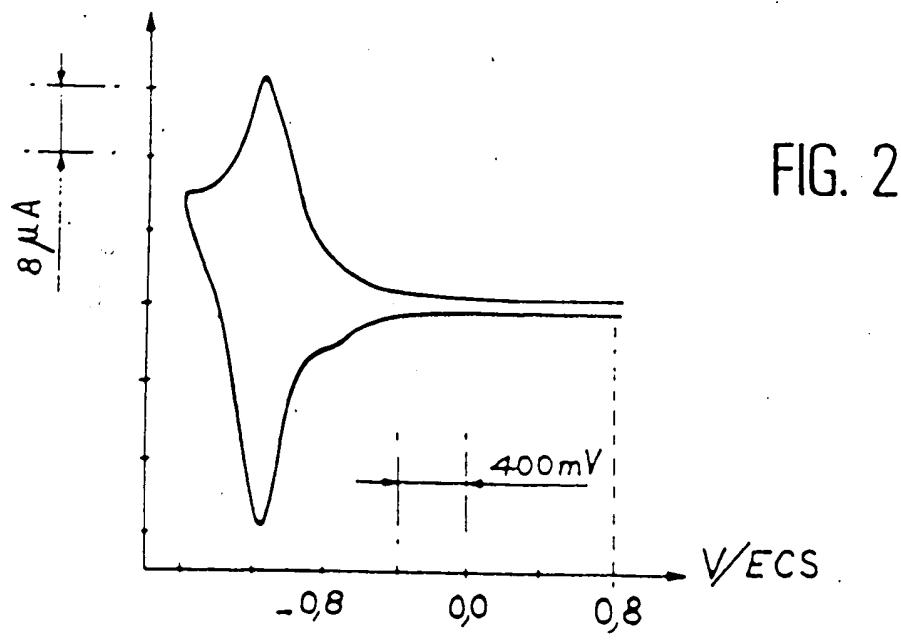


FIG. 1



2/3

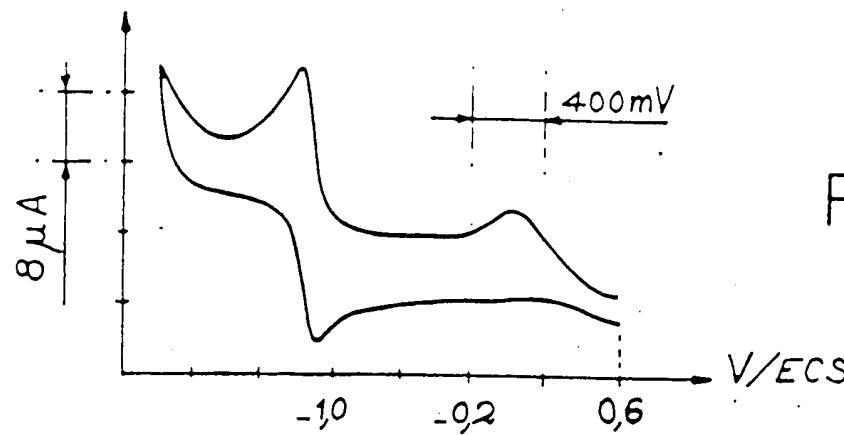


FIG. 3

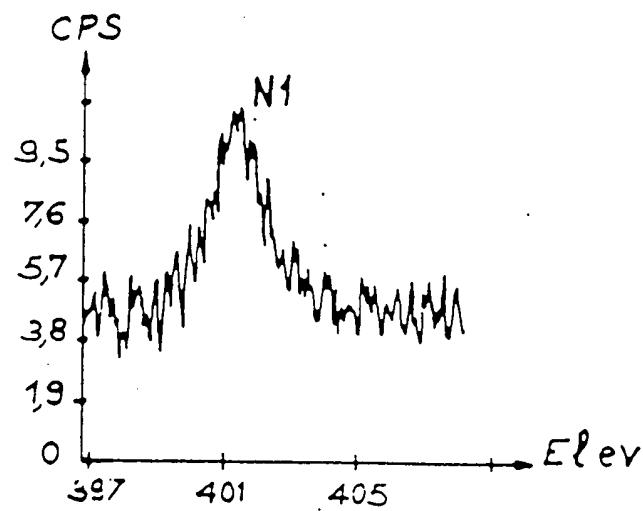


FIG. 4

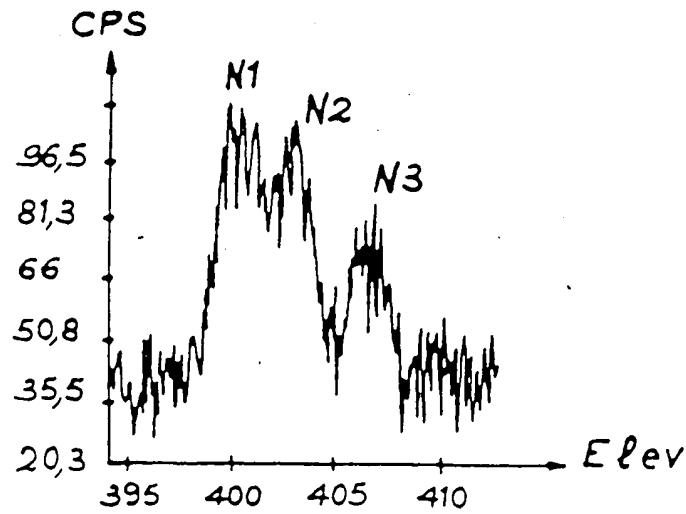


FIG. 5

3 / 3

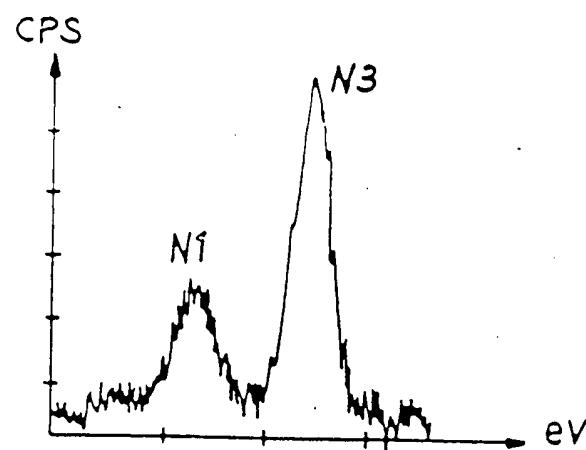


FIG. 6

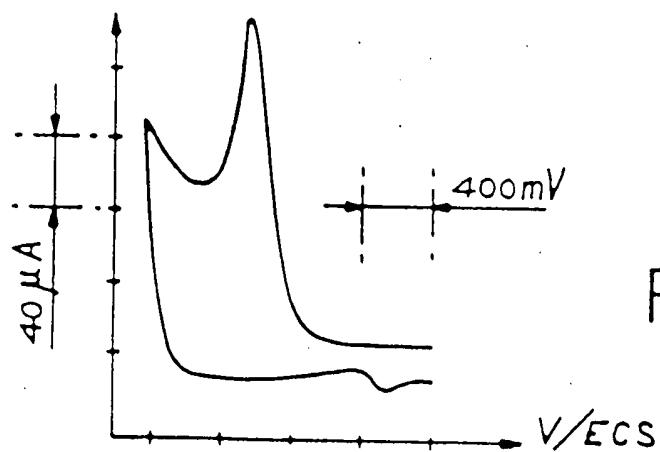


FIG. 7

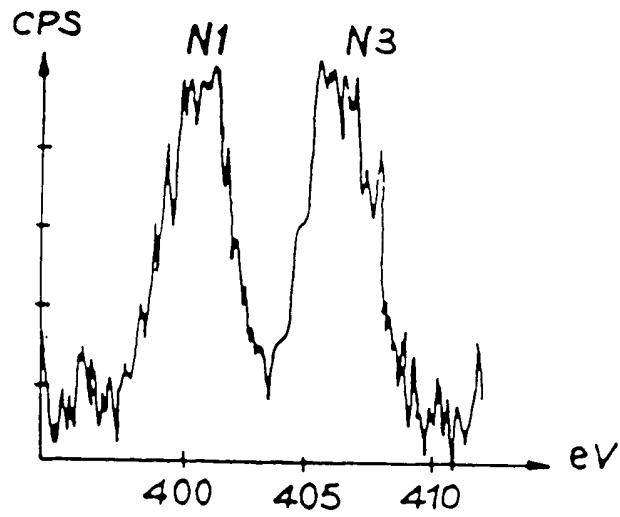


FIG. 8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 92/00087

## L CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all)

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. <sup>5</sup> C25D11/00; D01F11/16

## II. FIELDS SEARCHED

| Classification System            | Minimum Documentation Searched * | Classification Symbols |
|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Int. Cl. <sup>5</sup> C25D; D01F |                                  |                        |

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched \*

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT\*

| Category * | Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages †‡   | Relevant to Claim No. †‡ |
|------------|--|--------------------------|
| A          | <p>WORLD PATENTS INDEX LATEST<br/>           Week 8425,<br/>           Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/>           AN 84-155581<br/>           &amp; JP, A, 59 082 467 (MITSUBISHI RAYON KK)<br/>           12 May 1984<br/>           cited in the application<br/>           see abstract</p> <p>-----</p> |                          |

\* Special categories of cited documents: †

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "T" document which may (now doubt or priority claimed) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

†X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

‡Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

†‡Z" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

26 March 1992 (26.03.92)

Date of Mailing of the International Search Report

21 April 1992 (21.04.92)

International Searching Authority

Signature of Authorized Officer

European Patent Office

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande de L'Inventeur/Demandeur N°

PCT/FR 92/00087

## I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (II) Système international (II) classification internationale (soit applicable, les deux sont possibles)

Sous la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois sous la classification associée et la CIB  
**CIB 5 C25D11/00; D01F11/16**

## II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Domaines de recherche réalisés et comparés<sup>1)</sup>

| Système de classification | Domaines de recherche réalisés et comparés <sup>1)</sup> | Système de classification |
|---------------------------|--|---------------------------|
| <b>CIB 5</b>              | <b>C25D ; D01F</b>                                       |                           |

Documentations consultées autre que la documentation susmentionnée dans la section II et les documents furent parmi des formations sur lesquels la recherche a porté

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS<sup>2)</sup>

| Category <sup>3)</sup> | Classification des documents cités, avec indications, si nécessaire <sup>4)</sup><br>(ou principaux pertinents <sup>5)</sup> )   | No. des recommandations visées <sup>6)</sup> |
|------------------------|--|--|
| A                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>WORLD PATENTS INDEX LATEST<br/>Week 8425,<br/>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/>AN 84-155581</li> <li>&amp; JP,A,59 082 467 (MITSUBISHI RAYON KK) 12 Mai<br/>1984.<br/>cité dans la demande<br/>voir abrégé</li> </ul> |  |

\* Catégorie spéciale de documents cités<sup>11)</sup>

- "A" document définissant l'état général de la technique, soit considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt de l'vertisement ou après cette date
- "L" document pouvant servir au droit par une revendication de priorité ou être pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquer)
- "O" document se référant à une divergence orbitale, à un usage, une application ou tout autre moyen
- "T" document publié avant la date de dépôt l'vertisement, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document édité ou publié postérieurement à la date de dépôt l'vertisement ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais être pour comprendre le principe ou la théorie servant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'avarage revendiqué ne peut être considéré comme secondaire ou comme impliquer une activité larve
- "Y" document particulièrement pertinent; l'avarage revendiqué ne peut être considéré comme un plaisir ou une activité larve lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne de soi-même.
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

## IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectuée et obtenue

1 26 MARS 1992

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21.04.92

Administrateur chargé de la recherche internationale

OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS

Signature du Secrétaire Général

NGUYEN THE NGHIEP N.



Process for Modifying the Surfaces of Carbon-Containing Materials by Electrochemical Reduction of Diazonium Salts, Applicable in Particular to Carbon Fibers for Composite Materials, and Carbon-Containing Materials So Modified.

The present invention relates to a process for modifying the surfaces of carbon-containing materials, and can be used in particular to modify carbon fibers intended for making composite materials.

More specifically, it relates to a process of electrochemical modification of the surface of a carbon-containing material in order to link compounds thereto by a covalent bond. The linked compounds may serve for example to improve the adhesion of the material to an organic resin constituting the matrix of a composite material which can be a thermosetting polymer, for example an epoxy resin, or a thermoplastic polymer, for example a polyamide, a polyethylene, or a polytetrafluoroethylene. The linked compounds can also be used to link other chemical or biological compounds such as proteins and in particular enzymes to the carbon-containing material. The linked compounds can also play the role of metal-complexing agents or constitute polymerizable monomers that can be then converted into polymers while they are bonded to the carbon containing material.

Composite materials based on carbon fibers are materials that have been in widespread use for several years due to their good mechanical properties. These composite materials generally have an organic resin matrix reinforced by carbon fibers and the mechanical properties of the composite improve as the shear stress necessary for interlaminar decohesion increases because the carbon fibers adhere better to the resin. Thus, a number of methods have been proposed to improve the adhesion of carbon fibers to the resin matrices used in these materials.

In most of these processes, adhesion is improved by chemical or electrochemical treatment of the carbon fiber surfaces.

Thus, Patent FR-A-2,477,593 describes a process consisting of electrochemically treating the fibers in a solution of ammonium or sodium sulfate or bisulfate so that groups such as  $-NH_2$  and  $=NH$  in the case of an ammonium sulfate or bisulfate solution are formed on the surfaces of the fibers so that adhesion of the fibers to a synthetic resin matrix is improved.

Patents FR-A-2,564,489 and 2,607,528 describe electrochemical processes in which nitrogen groups are grafted to carbon fibers for example by oxidizing an aqueous solution of an amino compound.

Another patent JP-A-59 82467 describes electrochemical treatment of carbon fibers by cathodic reduction of amino compounds in an aqueous medium.

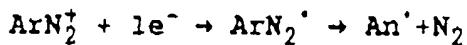
The electrochemical processes described above hence allow amino compounds to be linked to the fiber but it would be extremely useful if it were possible to link, to the carbon-containing materials, other compounds capable of reacting with the synthetic resin matrices or to confer other properties on the carbon-containing materials.

In fact the present invention has as its subject a process for modifying the surface of a carbon-containing material which allows any appropriate chemical group to be linked directly thereto.

According to the invention, the process for modifying the surface of a carbon-containing material consists of grafting an aromatic group to the surface of this material by electrochemical reduction of a diazonium salt including this aromatic group by placing the carbon-containing material in contact with a diazonium salt solution in an aprotic solvent, and negatively charging the carbon-containing

material with respect to an anode which is also in contact with the diazonium salt solution.

In this process, if it is assumed that the diazonium salt has the formula  $\text{ArN}_2^+\text{X}^-$  in which Ar represents the aromatic group of the diazonium salt and  $\text{X}^-$  represents an anion, electrochemical reduction of the diazonium cation  $\text{ArN}_2^+$  corresponds to the following reaction:



Thus this reduction of the diazonium cation releases the aromatic group of the diazonium salt in the form of a free radical which can attack the surface of the carbon-containing material and become linked to it.

However, if chemical reduction of the diazonium salt is to lead to linking of the aromatic group of this salt to the surface of the carbon-containing material, it is necessary to carry out the reduction in an aprotic medium containing no nucleophilic or ethylenic compounds and no species capable of reacting with the neutral radical more rapidly than the latter becomes linked to the carbon surface, and to operate at a more negative potential than the reduction potential of the diazonium salt.

Indeed, if a protic solvent were to be used, one would merely reduce the diazonium triple bond  $-\text{N}\equiv\text{N}^+$  to hydrazine  $\sim\text{NH}-\text{NH}_2$ . Also, the aprotic solvent must be as poor a hydrogen atom donor as possible. If a good hydrogen atom donor solvent were to be used instead of an aprotic solvent, the free radical  $\text{Ar}'$  produced by electrochemical reduction would react with this solvent to form  $\text{ArH}$  and would not become linked to the surface of the carbon-containing material. Likewise, if a nucleophilic compound or an ethylenic compound were present, the free radical  $\text{Ar}'$  would react with these compounds in the following ways:

[See French page 4, line 21]

Hence  $\text{Ar}'$  would not become linked to the carbon-containing material, either.

The choice of diazonium salts is based on the fact that they are more easily reducible than the radical to which they give rise. Hence, according to the invention it is necessary for the reduction potential of the diazonium salt used to be less negative than the reduction potential of the free radical Ar' corresponding to the aromatic group of this diazonium salt.

In fact, if the reduction potential of the diazonium salt were more negative than the reduction potential of the Ar' radical, the Ar' radical would be reduced to Ar<sup>-</sup> when the diazonium salt was electrochemically reduced and Ar<sup>-</sup> would be protonated either by the residual water or by the solvent itself to form ArH, without linking to the carbon-containing material.

The latter condition relating to the reduction potential of the diazonium salt is fulfilled for practically all diazonium salts.

In formula ArN<sub>2</sub>X of the diazonium salt, the anion X<sup>-</sup> can be any anion. In general, X<sup>-</sup> is an inorganic ion such as BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> or Cl<sup>-</sup>. However, other ions, for example Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup>, can be used.

In the diazonium salt formula ArN<sub>2</sub>X, Ar, as we have seen above, represents an aromatic group.

It should be stated that, according to the invention, "aromatic group" is understood to be a radical derived from a cyclic compound comprising one or more benzene rings, independent or condensed, and/or one or more benzene-derived complex rings. This radical can of course also have heterocyclic rings and/or various substituents as well as hydrocarbon chains that may have heteroatoms such as N, O, and S.

The choice of the aromatic group used depends in particular on the end use of the carbon-containing material modified by the surface treatment process of the invention.

In order for electrochemical reduction to be effected, the diazonium salt solution generally has an appropriate

supporting electrolyte, for example a quaternary ammonium salt or a lithium or sodium salt.

As examples of salts used as supporting electrolytes, one may cite tetrafluoroborates, perchlorates, and hexafluorophosphates - alkaline or quaternary ammonium -, in particular lithium tetrafluoroborate or a tetraalkylammonium tetrafluoroborate such as tetrabutylammonium tetrafluoroborate.

The aprotic solvents used in the diazonium salt solution can be for example acetonitrile, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, or benzonitrile. In general, acetonitrile or benzonitrile are preferred.

To implement the process according to the invention, it is preferable to effect the electrochemical reduction potentiostatically by bringing the carbon-containing material to a potential that is more cathodic than the diazonium salt reduction potential, for example to a potential  $V$  equal to  $V_0 - 500$  mV whereby  $V_0$  represents the cyclic voltametric peak potential of the diazonium salt.

The duration of electrolysis is chosen so as to coat the carbon-containing material completely. Five minutes are generally sufficient.

The diazonium salt and supporting electrolyte concentrations of the solution are generally  $10^{-3}$  to  $10^{-1}$  mol/l for the salt and  $10^{-2}$  to 1 mol/l for the supporting electrolyte.

As seen above, to implement the process of the invention, the diazonium salt, namely its aromatic group, is chosen according to the properties to be conferred on the carbon-containing material.

Thus, according to a first embodiment of the process of the invention intended in particular for carbon-containing materials constituted by carbon fibers for making composite materials, the diazonium salt chosen is one whose aromatic group has either a substituent able to react directly with a resin usable as a matrix in a composite material, or a

substituent convertible into a substituent including a group capable of reacting with a resin usable as a matrix in a composite material.

Thus, in the case of an epoxy-resin-based matrix, appropriate substituents able to react directly with this matrix may be  $\text{NH}_2$  substituents.

Indeed, such substituents react with the epoxy group of an epoxy resin as follows:

[See French page 7, line 15]

When the matrix is a polyethylene, the appropriate substituents capable of reacting directly may be vinyl substituents. When the matrix is polytetrafluoroethylene, appropriate substituents capable of reacting directly may be  $-\text{CF}=\text{CF}_2$  substituents.

In the case of polyethylene, the reaction is as follows:

[See French page 7, line 27]

Of course, the aromatic group of the diazonium salt may be of any type and could include substituents other than those capable of reacting directly with the matrix of the composite material.

As an example of diazonium salts usable for modifying carbon fibers intended for an epoxy resin matrix, 4-amino-phenyldiazonium salts may be cited.

In this first embodiment of the invention, a diazonium salt containing a substituent transformable into a group capable of reacting with the resin constituting the matrix of a composite material may be used.

As an example of such substituents,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COCl}$ ,  $\text{COOH}$  and  $\text{CN}$  groups may be cited.

The  $\text{NO}_2$  group may be converted into an  $\text{NH}_2$  group reactive with an epoxy resin by electrochemical reduction in a protic medium.

Likewise, the COCl and COOH groups can be converted by chemical reaction with a diamine as a substituent containing an NH<sub>2</sub> group according to the following diagram:

[See French page 8, line 25]

The CN group may be converted into a substituent with an NH<sub>2</sub> group by chemical or electrochemical reduction.

As an example of diazonium salts usable for linking to carbon fibers a substituent that can be converted into a substituent having a group able to react with the resin matrix of a composite material, 4-nitrophenyldiazonium, 4-carboxyphenyldiazonium, 4-cyanophenyldiazonium, and 4-nitronaphthyldiazonium salts may be cited.

According to one variant of this first embodiment of the invention, an aromatic group having a substituent able to react with one of the monomeric or oligomeric reagents usable for making a polymer by polycondensation may also be linked to the carbon-containing material, particularly to carbon fibers.

In this case, a polymer can then be linked to the thus-modified carbon-containing material by a covalent bond by producing the polymer by polycondensation on the modified carbon-containing material.

As examples of substituents suitable for polyamides, COOH and COCl which are capable of reacting with diamines, and NH<sub>2</sub> which is capable of reacting with diacids, may be cited.

In the case of -COCl, production of the polyamide on the modified carbon-containing material corresponds to the following reactions:

[See French page 9, line 26]

which can be repeated several times by polymerization.

According to a second embodiment of the invention intended in particular for producing materials with specific chemical activity, for example complexing activity or catalytic activity, a diazonium salt whose aromatic group has

this activity itself or can be converted into a group that has this activity, is chosen.

The following salts may be cited as examples of diazonium salts usable in this case:

- diazonium salts with a dithizone group which, after linking to a carbon-containing material such as carbon fibers, may be converted chemically to have complexing activity for metals such as cadmium.

This corresponds to the following reactions:

[See French page 10, line 20]

Next, using this carbon-containing material to which  $Cd^{2+}$  is linked as an electrode, the cadmium can be recovered in metal form by electrochemical reduction.

- diazonium salts with the formula:

[See French page 11, line 8]

in which  $X^-$  is an anion and  $n$  is equal to 0 or is a whole number from 1 to 5, which salts are usable for complexing chromium.

- diazonium salts with the formula:

[See French page 11, line 16]

wherein X and n have the meaning given above, which [formula] includes a crown ether group usable for complexing alkali metals.

According to a third embodiment of the process of the invention, a diazonium salt is chosen whose aromatic group has a substituent that itself has biological activity or is able to react with a molecule with biological activity, for example a protein and in particular an enzyme.

As an example of a diazonium salt usable in this case, 4-carboxyphenyldiazonium salts that can react by their carboxyl function with an enzyme may be cited.

This is extremely useful since it is thus possible to immobilize enzymes on carbon-containing substrates and use them in enzyme reactors. When the enzyme is a redox enzyme that can give rise to electroenzymatic catalysis, it is also

possible to regenerate the initial oxygenation state of the enzyme electrochemically, using the carbon-containing substrate as the electrode.

According to a fourth embodiment of the process of the invention, the diazonium salt chosen has an aromatic group with a monomer usable for preparing a conducting polymer linked to the surface of the carbon-containing material.

As an example of such a diazonium salt, the salt with the following formula may be cited:

[See French page 12, line 20]

which allows several pyrrole rings to be linked to a carbon-containing substrate, which rings can then be polymerized electrochemically for example to give a polypyrrole-covered substrate.

This corresponds to the following reaction:

[See French page 12, line 29]

The carbon-containing materials used in the various embodiments of the invention must have sufficient surface reactivity to allow the aromatic group of the diazonium salt to be linked by a covalent bond. Carbon-containing materials meeting these conditions are microporous carbon, carbons with an activated surface, carbons which can be graphited at low temperature, vitreous carbon, and pyrolytic graphite.

These materials can be used in different forms, for example in the form of fibers, plates, or powder, depending on the intended application.

In the first embodiment of the invention, carbon fibers are preferably used.

In other embodiments of the invention, carbon fibers, carbon powder, or a vitreous carbon plate can equally well be used.

The invention also relates to carbon-containing materials treated by the process of the invention.

These materials are characterized by having aromatic rings on their surfaces, connected directly to the surface carbon atoms of the material by carbon-carbon bonds.

Indeed, with the process of the invention, direct bonding between the carbon atoms of the carbon-containing material and the carbon atoms of the aromatic rings of aromatic group Ar of the diazonium salt is obtained.

On the other hand, with the processes described in FR-A-2,564,489 and FR-A-2,607,528, NH<sub>2</sub> groups are linked to surface carbon atoms of the material by carbon-nitrogen bonds.

Other characteristics and advantages of the invention will appear more clearly from reading the description provided below, naturally for illustrative and not limiting purposes, with reference to the attached drawings wherein

- Figure 1 schematically shows an electrolysis cell for implementing the process of the invention,
- Figure 2 is a cyclic voltammetry curve obtained with a carbon-containing material modified by means of a diazonium salt,
- Figure 3 is a voltammetry curve illustrating electrochemical reduction of the diazonium salt used in Figure 2, but in the absence of carbon-containing material,
- Figures 4 to 6 are spectra obtained by photoelectron spectroscopy (ESCA) relating to an untreated vitreous clean carbon plate (4), a plate soaked in a 4-nitrophenyldiazonium salt solution which has not undergone electrolysis (Figure 5), and the plate obtained after the electrochemical treatment (Figure 6),
- Figure 7 is a cyclic voltammetry curve illustrating reduction of an NO<sub>2</sub> group linked to a carbon-containing material and its conversion into an NH<sub>2</sub> group, and

- Figure 8 shows the spectrum obtained by photoelectron spectroscopy (ESCA) for a carbon plate to which an NH<sub>2</sub> group obtained by reduction of an NO<sub>2</sub> group is linked.

Figure 1 shows very schematically an electrochemical cell that can be used to implement the process of the invention. This cell has a chamber (1) filled with a diazonium salt solution (2) in an aprotic solvent that includes a supporting electrolyte, which chamber is surrounded with a thermostatically controlled enclosure (4). A cathode (3) comprised of the carbon-containing material to be treated is immersed in the supporting electrolyte and diazonium salt solution (2) and an anode (5) made of platinum for example is also immersed in solution (2). A reference electrode (7) constituted for example by a saturated calomel electrode separated from the solution by an electrolyte bridge (8) is also immersed in solution (2) and, like cathode (3) and anode (5), connected to a potentiostatic device (9) which maintains a constant potential of an appropriate value chosen according to the diazonium salt to be reduced, between cathode (3) and reference electrode (7).

The cell can also have a tube (6) for introducing a gas such as argon into solution (2) in order to deoxygenate the solution.

The examples which follow illustrate grafting of aromatic compounds to a 1 cm<sup>2</sup> vitreous carbon plate, a carbon fiber mesh, or a pyrolytic carbon mesh by the process of the invention.

#### Example 1.

In this example, a solution containing 10<sup>-2</sup> mol/l of 4-nitrophenyldiazonium tetrafluoborate and 10<sup>-1</sup> mol/l of tetrabutylammonium tetrafluoborate in acetonitrile is placed in chamber (1). Cathode (3) is constituted by a 1 cm<sup>2</sup> vitreous carbon plate, anode (5) is made of platinum, and reference electrode (7) is a saturated calomel electrode.

To effect electrochemical reduction, a -[...\*] is applied to cathode (3) for 2 min. ... (7) while introducing argon into the solution through tube (6) and holding the temperature at 20°C.

After these 2 min of electrolysis, cathode (3) is removed and rinsed carefully in ethanol under ultrasound, then examined by cyclic voltammetry and photoelectron spectroscopy (ESCA).

Figure 2 shows the cyclic voltammetry curve obtained with this electrode by sweeping to cathodic potentials (0 to -1.5 V) in a solution containing acetonitrile and a supporting electrolyte comprised of tetrabutylammonium tetrafluoborate at a concentration of  $10^{-1}$  mol/l. This figure shows that there is no wave corresponding to the diazonium salt but only the presence of a diffusion-less reversible system which corresponds to the following reaction:

[See French page 16, line 21]

For purposes of comparison, Figure 3 shows the cyclic voltammetry curve obtained in the range from +0.6 V to -2.0 V with a carefully polished vitreous carbon electrode using an acetonitrile solution containing  $10^{-1}$  mol/l of tetrabutylammonium tetrafluoborate and  $10^{-3}$  mol/l of 4-nitrophenyldiazonium tetrafluoborate.

In this case, two waves are observed on the cyclic voltammetry curve. The first wave corresponds to electrochemical reduction of the diazonium salt with loss of nitrogen, according to the following reaction:

[See French page 17, line 5]

The second wave corresponds to reduction of the aromatic compound to form a radical anion according to the following reaction:

---

\*Text at bottom of French page 15 breaks off halfway through this word; possibly "negative potential" (9) was intended.

[See French page 17, line 15]

Figures 4 to 6 show the spectra obtained by photoelectron spectroscopy (ESCA) in the case of the original clean vitreous carbon plate (Figure 4), in the case of a vitreous carbon plate immersed in the diazonium salt but without undergoing electrolysis (Figure 5), and in the case of the electrode obtained at the end of the operation (Figure 6).

Figure 4 shows the  $N_1$  peak corresponding to the nitrogen contained in the original vitreous carbon plate. Figure 5 shows three peaks,  $N_1$ ,  $N_2$ , and  $N_3$ , which correspond respectively to the nitrogen contained in the original vitreous carbon plate (1), the nitrogen in the diazonium salt ( $N_2$ ) and the nitrogen in the nitro group ( $N_3$ ).

Figure 6 shows only the peak  $N_1$  corresponding to the nitrogen of the original plate and the peak  $N_3$  corresponding to the  $NO_2$  group. Thus, Figure 6 clearly shows that reduction of the diazonium salt was indeed achieved as was bonding of the reduced compound to the vitreous carbon plate.

It was also seen that the aromatic group  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  is indeed linked to the carbon-containing material by subjecting the electrode to repeated washings in various solvents such as ethanol, methanol, benzonitrile, acetonitrile, benzene, toluene, and dichloromethane in an ultrasonic chamber for 15 minutes each and after these washings running a further cyclic voltammetry test. Upon this new test, the height of the nitrobenzene peak does not decrease, clearly showing that the aromatic group is firmly linked. Only rubbing of the surface of the electrode with sandpaper can erase the signal corresponding to the linked aromatic group  $C_6H_4NO_2$ .

The same results are obtained when the vitreous carbon in this example is replaced by pyrolytic carbon.

Example 2.

In this example, the vitreous carbon plate to which the  $C_6H_4NO_2$  obtained in Example 1 is bonded, is subjected to

supplementary treatment to convert the  $\text{NO}_2$  group into an  $\text{NH}_2$  group.

This is done by reduction in a protic medium containing 50% water and 50% ethanol by volume, effecting reduction electrochemically in an electrolysis cell similar to that in Figure 1, and imposing on cathode 3 constituted by the vitreous carbon electrode to which the nitrophenyl group is bonded, a potential of -0.6 V relative to reference electrode 7. This reduction is observed by cyclic voltammetry.

Figure 7 shows the cyclic voltammetry curve obtained under these conditions by sweeping in the potential range from 0 to -1.6 V.

This figure shows that the reversible nitrobenzene single-electron wave in an aprotic medium shown in Figure 2 becomes converted into an irreversible 6-electron wave which leads to disappearance of the  $\text{NO}_2$  group.

This conversion may also be observed by ESCA spectroscopy.

Figure 8 shows the spectrum obtained by ESCA spectroscopy. This spectrum shows disappearance of the  $\text{NO}_2$  group (peak  $N_3$  in Figure 6) and the increase in the  $N_1$  peak which now corresponds to the presence of nitrogen in the plate and appearance of the  $\text{NH}_2$  group.

#### Examples 3 to 15.

In these examples, the same operating method is used as in Example 1 to link other aromatic groups to a vitreous carbon plate or carbon fibers used as the cathode, using the same aprotic solvent and the same supporting electrolyte but another diazonium tetrafluoborate, with the same supporting electrolyte and diazonium salt concentrations.

The diazonium cations and the potentials  $V$  used in these examples as well as the potentials  $V_0$  corresponding to the diazonium tetrafluoborate reduction peak obtained by cyclic voltammetry are given in the attached table.

The results obtained are also tabulated in this table.

It can be seen from this table that any type of diazonium salt can be reduced and linked to a vitreous carbon plate or carbon fibers by the process of the invention.

Thus the process of the invention is very useful for numerous applications as it effects the bonding of molecules with special properties to an electrically conductive carbon-containing substrate either directly or in an additional step.

Table Headings, left to right

Ex.

Diazonium Salt

$V_0/4ECS$  (in V)

$V/ECS$  (in V)

Carbon-Containing Material

Ar Group Linked

Verifications

[in the right-hand column, French "signal COOH" is "COOH signal" in English, etc.]

Translation of Column 5 (carbon-containing material)

Vitreous carbon and pyrolytic carbon

Carbon fibers

Vitreous C plate

Carbon fibers

Vitreous plate - C fibers

Vitreous C

C fibers

- 1) ESCA = photoelectron spectroscopy for chemical analysis
- 2) VC = cyclic voltammetry

CLAIMS

1. Process for modifying the surface of a carbon-containing material, characterized by linking an aromatic group to the surface of this material by electrochemical reduction of a diazonium salt including this aromatic group by placing the carbon-containing material in contact with a diazonium salt solution in an aprotic solvent, and negatively charging the carbon-containing material with respect to an anode which is also in contact with the diazonium salt solution.
2. Process according to claim 1, characterized by the diazonium salt having the formula  $\text{ArN}_2\text{X}$  in which Ar represents the aromatic group of the diazonium salt and X represents an anion, and by this diazonium salt having a less-negative reduction potential than the reduction potential of the free radical  $\text{Ar}^{\circ}$  corresponding to the aromatic group of the diazonium salt.
3. Process according to either of Claims 1 or 2, characterized by the X anion of the diazonium salt being chosen from  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , and  $\text{Cl}^-$ .
4. Process according to any of Claims 1 to 3, characterized by the aprotic solvent being chosen from the group comprising acetonitrile, dimethylformamide, dimethyl sulfide, and benzonitrile.
5. Process according to any of Claims 1 to 4, characterized by the diazonium salt solution comprising a supporting electrolyte constituted by a quaternary ammonium salt or a lithium salt.
6. Process according to Claim 5, characterized by the supporting electrolyte being tetraalkylammonium tetrafluoborate.
7. Process according to any of Claims 1 to 6, characterized by the aromatic group of the diazonium salt comprising a substituent able to react directly with a resin.

8. Process according to Claim 7, characterized by the substituent being chosen from the groups  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , and  $-\text{CF}=\text{CF}_2$ .

9. Process according to Claim 8, characterized by the diazonium salt being a 4-aminophenyldiazonium salt.

10. Process according to any of Claims 1 to 6, characterized by the aromatic group comprising a substituent transformable into a substituent having a group capable of reacting with a resin.

11. Process according to Claim 10, characterized by the substituent being chosen from  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COCl}$ ,  $\text{COOH}$ , and  $\text{CN}$ .

12. Process according to Claim 11, characterized by the diazonium salt being a 4-nitrophenyldiazonium, 4-carboxyphenyldiazonium, 4-cyanophenyldiazonium, or 4-nitronaphthyldiazonium salt.

13. Process according to any of Claims 1 to 6, characterized by the aromatic group of the diazonium salt comprising a substituent capable of reacting with one of the monomeric or oligomeric reagents usable for producing a polymer by polycondensation.

14. Process according to any of Claims 7 to 13, characterized by the carbon-containing material being a carbon fiber.

15. Process according to Claim 14, characterized by the resin or the polymer being usable as a matrix in a carbon-fiber-reinforced composite material.

16. Process according to any of Claims 1 to 6, characterized by the aromatic group of the diazonium salt having complexing activity or being transformable into a group having complexing activity.

17. Process according to any of Claims 1 to 6, characterized by the aromatic group of the diazonium salt having a monomer usable for preparing a conducting polymer.

18. Process according to any of Claims 1 to 6, characterized by the aromatic group of the diazonium salt having a

substituent with biological activity or able to react with a molecule that has biological activity.

19. Process according to any of Claims 1 to 18, characterized by the carbon-containing material being a carbon powder, a carbon fiber, or a vitreous carbon plate.

20. Carbon-containing material treated by the process according to any of Claims 1 to 19, characterized by comprising, on its surface, aromatic rings directly connected to the surface carbon atoms of the material by carbon-carbon bonds.